

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-180908

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

C01B 3/38

H01M 8/06

(21)Application number : 11-369837

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO  
LTD

(22)Date of filing : 27.12.1999

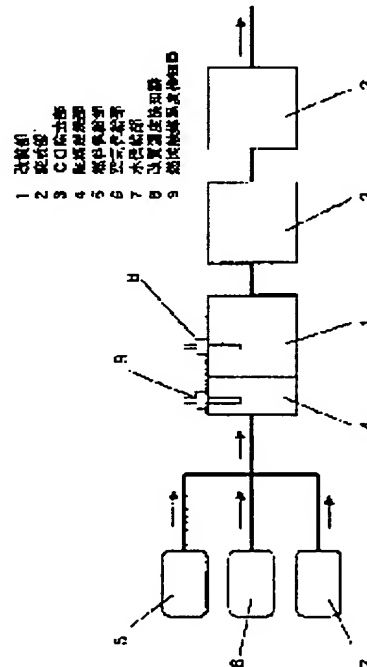
(72)Inventor : TOMIZAWA TAKESHI  
UKAI KUNIHIRO  
TAGUCHI KIYOSHI  
SHONO TOSHIYUKI  
KITAGAWA KOICHIRO

## (54) HYDROGEN GENERATOR AND ITS STARTING AND STOPPING PROCESS

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a hydrogen generator which, not requiring inert gas for starting and stopping, can achieve a prompt start-up of the whole system and assure the safe start-up next time of the whole system when stopped.

**SOLUTION:** A hydrogen generator requiring no inert gas for its start-up can be achieved if the air control for the start-up is set to be oversupplied, allowing the inside system to be heated directly with the burning exhaust gas. Also the generator improves safety if the inside system is purged, before stopped, directly with the burning exhaust gas brought by the preset excessive air adjustment almost at the same time of stopping the water supply, so that no flammable gas is left inside.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-180908

(P2001-180908A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) IntCl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\*(参考)

C 0 1 B 3/38

C 0 1 B 3/38

4 G 0 4 0

H 0 1 M 8/06

H 0 1 M 8/06

G 5 H 0 2 7

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-369837

(22) 出願日 平成11年12月27日 (1999. 12. 27)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 富澤 猛

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 鶴岡 邦弘

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

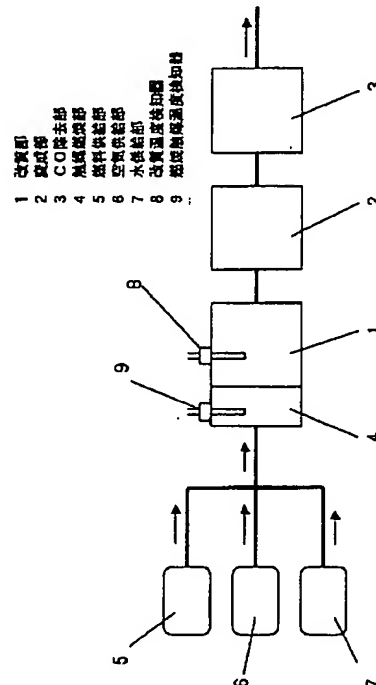
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素発生装置およびその起動方法、停止方法

(57) 【要約】

【課題】 起動時および停止時に不活性ガスを使用とせず、装置全体の迅速な立上げを達成し、停止時に次の立上げ時の装置全体の安全性を確保する水素発生装置を提供する。

【解決手段】 起動時の空気量を空気過剰側に設定し、燃焼排気ガスで直接系内を加熱することで、起動時に不活性ガスを使用としない水素発生装置が得られた。また、水供給部の停止とほぼ同時に、導入空気量を空気過剰側に設定した燃焼排気ガスで直接系内をパージして停止することで、可燃ガスを内部に残さず、安全性の高い水素発生装置が得られた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】貴金属を主体として調製された改質触媒を有する改質部と、前記改質部の下流側に配置した貴金属を主体として調製された変成触媒を有する変成部と、前記変成部の下流側に配置した貴金属を主体として調製されたCO除去触媒を有するCO除去部と、前記改質部に水蒸気を供給する水蒸気供給部と、前記改質触媒の上流側に近接、または一体にして設けた燃焼触媒を有する触媒燃焼部と、前記触媒燃焼部に炭化水素系燃料を供給する燃料供給部と、前記触媒燃焼部の上流側に設けた空気供給部と、を備えた水素発生装置。

【請求項2】前記触媒燃焼部を予熱するための予熱部を備えた請求項1記載の水素発生装置。

【請求項3】予熱部が前記改質部の上流側に配置された火炎燃焼器であり、前記燃焼器への炭化水素系燃料および空気の供給を前記燃焼器の上流側から行う請求項2記載の水素発生装置。

【請求項4】前記炭化水素系燃料の燃焼反応の化学量論的な当量比より空気過剰側の範囲となるように、前記空気供給量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して起動する請求項1ないし3いずれかに記載の水素発生装置。

【請求項5】前記水蒸気供給部による水蒸気の供給を停止するとともに前記炭化水素系燃料の燃焼反応の化学量論的な当量比より空気過剰側の範囲となるように、前記空気供給量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して停止する請求項1ないし3いずれかに記載の水素発生装置。

【請求項6】前記改質部の温度を検知する改質温度検知器を設け、前記改質温度検知器の検知温度が所定温度以下となるように、あるいは、前記触媒燃焼部に燃焼触媒温度検知器を設け、前記燃焼触媒温度検知器の検知温度が第1の所定温度以下となるように、前記供給空気量あるいは前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して起動または停止する請求項4または5記載の水素発生装置。

【請求項7】前記炭化水素系燃料の燃焼反応の化学量論的な当量比より空気過剰側の範囲となるように、前記空気供給量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して起動させた後、前記供給空気量と前記炭化水素系燃料の供給量との比率が燃料過剰側の範囲となるように切り替えるとともに、前記水蒸気供給部による水蒸気の供給を開始する請求項4記載の水素発生装置。

【請求項8】前記予熱部の予熱で燃焼触媒温度検知器の検知温度が第2の所定温度を越えた時点で前記燃料供給部による炭化水素系燃料の供給を開始する請求項4記載の水素発生装置。

【請求項9】前記空気供給部から所定時間空気を供給した後、前記燃料供給部による炭化水素系燃料の供給を

開始する請求項4記載の水素発生装置。

【請求項10】前記CO除去部の上流側に設けた第二の空気供給部、または前記変成部の上流側に設けた第三の空気供給部、の少なくとも一方を備え、炭化水素系燃料の燃焼反応の化学量論的な当量比より空気過剰側の範囲となるように前記空気供給量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して起動させた後、前記空気供給量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して前記供給空気と前記炭化水素系燃料との比率が燃料過剰側の範囲となるように切り替えるとともに前記水蒸気供給部による水蒸気の供給を開始し、その後、前記第二の空気供給部あるいは前記第三の空気供給部の少なくとも一方から空気を供給し、前記空気と前記炭化水素系燃料の未燃成分とを前記CO除去触媒あるいは前記変性触媒で反応させた熱を用いて前記CO除去触媒あるいは前記変性触媒の温度を所定の温度に上昇させる請求項4記載の水素発生装置。

【請求項11】前記炭化水素系燃料の燃焼反応の化学量論的な当量比より空気過剰側の範囲となるように、前記供給空気量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御した後、前記炭化水素系燃料の供給を停止し、その後、空気供給を停止する請求項5記載の水素発生装置。

【請求項12】請求項4、6～10いずれかに記載の水素発生装置において、前記炭化水素系燃料の燃焼反応の化学量論的な当量比より空気過剰側の範囲となるように、前記空気供給量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して起動させる水素発生装置の起動方法。

【請求項13】請求項5、6、11いずれかに記載の水素発生装置において、前記水蒸気供給部による水蒸気の供給を停止するとともに、前記炭化水素系燃料の燃焼反応の化学量論的な当量比より空気過剰側の範囲となるように、前記空気供給量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して停止させる水素発生装置の停止方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、天然ガス、LPG、ガソリン、ナフサ、灯油、メタノール等、炭化水素系物質と水と空気を原料として、燃料電池等の水素利用機器に水素を供給するための水素発生装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】化石燃料に替わるエネルギー源の有力候補の一つとして水素が注目されているが、その有効利用のためには水素パイプライン等社会インフラの整備が必要とされている。その一つの方法として、天然ガス、その他化石燃料、アルコール等現状既に構築されている運送、搬送等のインフラを利用し、水素を必要とする場所

でそれら燃料を改質して水素を発生させる方法が検討されている。例えば中小規模でのオンサイト発電装置としての燃料電池のための天然ガス(都市ガス)改質技術、自動車の動力源用の燃料電池のためのメタノール改質技術等が様々な形で提案されている。それらの原料を改質して水素を発生させるためには高温での触媒反応が用いられ、代表的な方法として部分酸化法、水蒸気改質法、両者を併用したオートサーマル法と呼ばれる方法がある。しかし、改質反応は高温で進行するため、生成物としての水素とともにその反応平衡から副生成物として一酸化炭素(以下COと記述)、二酸化炭素(以下CO<sub>2</sub>と記述)が生成する。生成した水素を燃料電池で利用するとき、特に高分子型燃料電池においては、副生成物であるCOは燃料電池の電極を被毒してその性能を著しく劣化させるため、極力低濃度にしておく必要がある。そのため、改質反応部の下流側に、変成反応部、CO除去部を付加して、CO濃度を数十ppmにまで低下させる方法を採用するのが一般的である。このとき変成部には、ほとんどの場合銅系の金属触媒が反応活性が優れているために採用され、CO除去部には貴金属系触媒が採用されていた。この一連の反応で、改質部で生成される10%程度の濃度のCOは、変成部で1%前後まで低減され、さらにCO除去部で数十ppmまで低減され、燃料電池に供給されることになる。

【0003】このように、燃料電池、特に高分子型燃料電池に水素を供給するための水素発生器は、改質反応、変成反応、CO除去反応を経由するのが一般的であり、改質反応用にはニッケル等のベースメタルあるいはルテニウム等の貴金属が、変成反応用には銅系のベースメタルが、CO除去部には白金等の貴金属が用いられていた。このとき、上記触媒中のベースメタル類は還元された(金属)状態で触媒として高活性が得られるが、酸化されるとその活性が失われ、一度酸化されると次に還元操作を加えても元の活性を取り戻しにくいものであった。当然度重なる酸化/還元の繰り返しに対して活性を維持することは困難であった。

【0004】したがって、上記反応系は運転中に常時還元状態に維持しておく必要があると同時に、運転停止状態、ヒートアップ時、クールダウン時には窒素等の不活性ガスを充填するかあるいは流通させて上記触媒の酸化を防止する必要があるという問題点があった。特に運転状態から運転停止状態に移行すると内部の気体が収縮するため、大気との隔離が不十分だと空気が混入して触媒が酸化され活性が低下し、また、大気と十分隔離して空気の混入を防ぐためには圧力差にうち勝つ圧力容器に準ずる構造を必要とするという問題点があった。

【0005】この操作は、専門の運転者が管理できる状況においては、傍らに窒素ポンプ等を準備しておくことで解決できるものであるが、例えば家庭用機器や自動車等に適用する場合には、窒素等の高圧ポンプを配置すること

が困難であり、将来の家庭用機器や自動車等、小型分散型の装置への適用に対してひとつの大きな問題点となっていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決することを課題とし、触媒に耐酸化性の材料を採用すると同時にパージ用のガスに空気を利用して、操作性、利便性に優れた水素発生装置を提供することを目的としたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、請求項1記載の本発明は、貴金属を主体として調製された改質触媒を有する改質部と、前記改質部の下流側に配置した貴金属を主体として調製された変成触媒を有する変成部と、前記変成部の下流側に配置した貴金属を主体として調製されたCO除去触媒を有するCO除去部と、前記改質部に水蒸気を供給する水蒸気供給部と、前記改質触媒の上流側に近接、または一体にして設けた燃焼触媒を有する触媒燃焼部と、前記触媒燃焼部に炭化水素系燃料を供給する燃料供給部と、前記触媒燃焼部の上流側に設けた空気供給部と、を備えた水素発生装置を構成したことを特徴とする。

【0008】また、上記課題を解決するために、請求項2記載の本発明は、前記触媒燃焼部を予熱するための予熱部を備えた請求項1記載の水素発生装置を構成したことを特徴とする。

【0009】また、上記課題を解決するために、請求項3記載の本発明は、予熱部が前記改質部の上流側に配置された火炎燃焼器であり、前記燃焼器への炭化水素系燃料および空気の供給を前記燃焼器の上流側から行う請求項2記載の水素発生装置を構成したことを特徴とする。

【0010】また、上記課題を解決するために、請求項4記載の本発明は、前記炭化水素系燃料の燃焼反応の化学量論的な当量比より空気過剰側の範囲となるように、前記空気供給量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して起動する請求項1ないし3いずれかに記載の水素発生装置を構成したことを特徴とする。

【0011】また、上記課題を解決するために、請求項5記載の本発明は、前記水蒸気供給部による水蒸気の供給を停止するとともに前記炭化水素系燃料の燃焼反応の化学量論的な当量比より空気過剰側の範囲となるように、前記空気供給量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して停止する請求項1ないし3いずれかに記載の水素発生装置を構成したことを特徴とする。

【0012】また、上記課題を解決するために、請求項6記載の本発明は、前記改質部の温度を検知する改質温度検知器を設け、前記改質温度検知器の検知温度が所定温度以下となるように、あるいは、前記触媒燃焼部に燃

焼触媒温度検知器を設け、前記焼触媒温度検知器の検知温度が第1の所定温度以下となるように、前記供給空気量あるいは前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して起動または停止する請求項4または5記載の水素発生装置を構成したことを特徴とする。

【0013】また、上記課題を解決するために、請求項7記載の本発明は、前記炭化水素系燃料の燃焼反応の化学量論的な当量比より空気過剰側の範囲となるように、前記空気供給量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して起動させた後、前記供給空気量と前記炭化水素系燃料の供給量との比率が燃料過剰側の範囲になるように切り替えるとともに、前記水蒸気供給部による水蒸気の供給を開始する請求項4記載の水素発生装置を構成したことを特徴とする。

【0014】また、上記課題を解決するために、請求項8記載の本発明は、前記予熱部の予熱で焼触媒温度検知器の検知温度が第2の所定温度を越えた時点で前記燃料供給部による炭化水素系燃料の供給を開始する請求項4記載の水素発生装置を構成したことを特徴とする。

【0015】また、上記課題を解決するために、請求項9記載の本発明は、前記空気供給部から所定時間空気を供給した後に、前記燃料供給部による炭化水素系燃料の供給を開始する請求項4記載の水素発生装置を構成したことを特徴とする。

【0016】また、上記課題を解決するために、請求項10記載の本発明は、前記CO除去部の上流側に設けた第二の空気供給部、または前記変成部の上流側に設けた第三の空気供給部、の少なくとも一方を備え、炭化水素系燃料の燃焼反応の化学量論的な当量比より空気過剰側の範囲となるように前記空気供給量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して起動させた後、前記空気供給量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して前記供給空気と前記炭化水素系燃料との比率が燃料過剰側の範囲となるように切り替えるとともに前記水蒸気供給部による水蒸気の供給を開始し、その後、前記第二の空気供給部あるいは前記第三の空気供給部の少なくとも一方から空気を供給し、前記空気と前記炭化水素系燃料の未燃成分とを前記CO除去触媒あるいは前記変性触媒で反応させた熱を用いて前記CO除去触媒あるいは前記変性触媒の温度を所定の温度に上昇させる請求項4記載の水素発生装置を構成したことを特徴とする。

【0017】また、上記課題を解決するために、請求項11記載の本発明は、前記炭化水素系燃料の燃焼反応の化学量論的な当量比より空気過剰側の範囲となるように、前記供給空気量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御した後、前記炭化水素系燃料の供給を停止し、その後、空気供給を停止する請求項5記載の水素発生装置を構成したことを特徴とする。

【0018】また、上記課題を解決するために、請求項

12記載の本発明は、請求項4、6～10いずれかに記載の水素発生装置において、前記炭化水素系燃料の燃焼反応の化学量論的な当量比より空気過剰側の範囲となるように、前記空気供給量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して起動させる水素発生装置の起動方法を構成したことを特徴とする。

【0019】また、上記課題を解決するために、請求項13記載の本発明は、請求項5、6、11いずれかに記載の水素発生装置において、前記水蒸気供給部による水蒸気の供給を停止するとともに、前記炭化水素系燃料の燃焼反応の化学量論的な当量比より空気過剰側の範囲となるように、前記空気供給量または前記炭化水素系燃料の供給量の少なくとも一方を制御して停止させる水素発生装置の停止方法を構成したことを特徴とする。

【0020】

【発明の実施の形態】（実施の形態1）図1は、本発明の一実施の形態である水素発生装置の流路図を示す。1は内部に改質触媒を有する改質部であり、2は変成触媒を有する変成部、3はCO除去触媒を有するCO除去部である。4は触媒燃焼部であり、各部にはそれぞれ触媒が設置されている。ここではそれぞれの部位に触媒種として全部貴金属系触媒を用いている。また、触媒を担持する担体は、形状として粒状、ペレット状、ハニカム状等から、材質はセラミック、耐熱性金属等から適宜選択できるものである。ここでは材質をセラミックとし、ハニカム状の担体に粉末状ウォッシュコート層を形成し、その上に貴金属を担持して構成している。貴金属は白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム等から適宜選択可能であるが、ここではすべての部位に白金を主体とした触媒を用いた。また、改質部には他の貴金属としてロジウムを、CO除去部にはルテニウムを白金に添加して用いた。5は燃料供給部であり、天然ガス（都市ガス）、LPG等の気体状炭化水素燃料あるいはガソリン、灯油、メタノール等の液体状炭化水素系燃料が用いられる。ただし、液体状燃料を用いるときには燃料の気化部が必要となる。気化用の熱は改質部出口ガスの顕熱、燃料電池のテールガス中に含まれる水素等の未燃ガスを燃焼させた燃焼熱等システム内の廃熱を用いると装置全体として効率的な運転が可能となる。7は水供給部であり、原料の水も気化させて水蒸気としてから利用するので水を気化させるための熱、およびそのための装置は別途必要であり、上記に示した液体燃料気化用に示したような方法が効率的である。ここでは改質出口ガスの顕熱を用いているが、図中その構成は省略する。6は空気供給部である。それぞれの原料供給系において流量の調整は、ポンプ、ファン等を用いて、その動作を制御して行なう方法、あるいはその下流側にバルブ等の流量調整器を用いる方法どちらも可能である。ここでは前者を用いているが、それらを含めてそれぞれの原料の供給部を構成している。また、図中矢印は原料物質、反応物

質、生成物質等の流れ方向を示している。8は改質温度検知器であり、9は燃焼触媒温度検知器であり、熱電対を用いているが、高温型サーミスタ等を用いることも可能である。

【0021】ここで示す水素の発生方法は部分酸化方式と水蒸気改質方式とを併用したオートサーマル方式と呼ばれる方法を用いている。部分酸化反応は発熱反応であり、水蒸気改質反応は吸熱反応であるので、水蒸気改質で必要な吸熱反応分を部分酸化の発熱で補って水素生成反応を進行させる方法である。その起動方法を以下に示す。

【0022】まず、燃料の燃焼反応を想定したときの化学量論的な当量比に対して空気が過剰になるようにして燃料供給部5と空気供給部7を動作させる。この動作の前には必要に応じて反応系路中の残存ガスをバージするために空気のみ先行して供給し、炭化水素系燃料は所定時間経過してから供給することも可能であり、安全性を考慮するとその方が望ましい。その場合は空気供給後に燃料を上記条件で供給することになる。燃料と空気の混合気が燃焼触媒の設置された触媒燃焼部に到達すると、その部分で燃焼反応が開始される。燃料がメタノール等の触媒反応に対して活性な物質である場合には室温からの燃焼開始が可能であるが、燃焼しにくいメタンを主成分とする都市ガス等を燃料に使用する場合には予め燃焼触媒をある程度昇温させておく必要がある。燃焼触媒が昇温した後、燃料の供給を開始すると、炭化水素系燃料が反応不十分で水素発生装置から放出されることはない。

【0023】従来の銅やニッケルを主体とする触媒では、触媒の酸化を防ぐため、窒素ガスなどの不活性雰囲気中でバージや予熱を行わなければならないが、本実施の形態の構成のように触媒の予熱に燃焼熱を利用できなかった。また、運転状態から運転停止状態に移行すると内部の気体が収縮するため、大気との隔離が不十分だと空気が混入して酸化雰囲気になり触媒の活性が著しく低下し、また、大気と十分隔離して空気の混入を防ぐためには圧力差にうち勝つ圧力容器に準ずる構造を必要とした。しかし、本実施の形態の構成では、これらの技術的問題点は解決されるものである。

【0024】触媒燃焼が開始すると、触媒燃焼部4の温度とともに改質部1の温度の上昇が始まる。この立上げ動作中と定常状態のいずれの場合においても触媒燃焼部4および改質部1の燃焼触媒、改質触媒の温度を一定温度以下に維持することが重要である。それぞれの耐熱性限界温度以上に昇温させると触媒性能の劣化が引き起こされるためである。また、必要以上の温度にすると発生するCO濃度も高くなってしまう。そのために改質温度検知器8、あるいは燃焼触媒温度検知器9の検知温度をもとに燃料供給量、空気供給量を制御することが必要である。ここでは800℃を目途に操作を行なったが、触

媒種または動作条件に応じてその温度からプラスマイナス150℃程度の範囲で設定可能である。

【0025】そして改質部1の温度が水蒸気改質反応に有効な約500℃以上になったとき、水供給部7を動作させ、水蒸気の供給を開始する。水蒸気を供給し始めたら、ほぼ同時に燃料、空気の比率を燃焼反応における当量比に対して燃料過剰側に切り替える。このとき予め予定していた比率に挙に切り替えても良いし、上記改質温度検知器8、燃焼触媒温度検知器9の温度を検知しながら徐々に燃料過剰側に移行させてももちろん良い。定常状態における燃料と空気との比率は燃料1に対して空気0.3～0.5程度が望ましいが、燃料の種類、検知温度等に応じて適宜調整されるものである。この状態を維持することで下流側の変成部2、CO除去部3も徐々に昇温され、装置全体が定常状態に向かって状態変化していく。変成部2、CO除去部3も円滑な反応を遂行するための適正な温度範囲が存在するので、適宜、温度検知器、冷却器等を設置しておくことが望ましい。また、CO除去部3はこのままでもメタン化反応でCOを除去することが可能であるが、その上流側で酸化剤（空気等）を適量導入して選択酸化反応器として用いることも可能である。また、本実施の形態では、触媒燃焼部4に有する燃焼触媒と改質部1に有する改質触媒とを近接してはいるが、別体で構成している。しかし、同系統の貴金属触媒で一体に構成して加熱、吸熱反応を混合して機能させることも可能である。その場合には触媒反応部4と改質部1とは構成がさらに簡略化されるため、機器構成上およびコスト上のメリットが大きくなる。

【0026】本実施の形態の構成において、燃料にメタノールを用いて上述の起動方法を用いて水素発生装置を動作させた結果、窒素ガスなど不活性ガスを用いることなく装置をバージでき、操作性、利便性に優れた水素発生装置が得られた。

【0027】（実施の形態2）図2は、本発明の異なる実施の形態である水素発生装置の流路図である。図1と重複する部分についてはその説明を省略する。11は触媒燃焼部4の燃焼触媒を活性化するための予熱器であり、ここでは電気ヒータを用いている。触媒燃焼の開始温度は用いられる燃料、触媒の種類によって変化するため一概に決められない。ここで用いた白金を主体とした貴金属系の触媒では、メタノール、水素等の燃料は室温からの反応が可能であるため燃焼触媒を活性化するための予熱器はなくても構わないが、天然ガス、LPG、灯油、ガソリン等の燃料を燃焼させるためにはおおよ300℃～600℃以上に予熱して活性化しておく必要がある。その点で、多種の燃料に対応するためには予熱器を予め準備して、燃料種に応じて動作させる方法が有効である。その時の予熱温度は、触媒燃焼部4に設置した燃焼触媒温度検知器9で検知できるので、動作条件、燃料の種類に応じて上記温度範囲で予熱温度を設定し、燃焼

触媒が触媒活性に十分な温度になった時点で燃料、空気の供給を開始することができる。よって、確実な装置のスタートが可能となるものである。また、触媒燃焼部4と改質部1とを一体化したときは、燃焼触媒温度検知器9、あるいは改質温度検知器8のどちらか一方を省略した形で、残りの温度検知器の検知温度にしたがって予熱状態を把握することが可能となるものである。

【0028】本実施の形態の構成において、燃焼触媒の予熱温度400℃で、燃料にガソリンを用いて上述の起動方法を用いて水素発生装置を動作させた結果、窒素ガスなど不活性ガスを用いることなく装置をバージでき、操作性、利便性に優れた水素発生装置が得られた。

【0029】（実施の形態3）図3は、本発明の異なる実施の形態である水素発生装置の流路図であり、図2で示した水素発生装置をさらに改良したものである。図2における電気ヒータ式予熱器11に代えて火炎燃焼式予熱器21を備えている。図1と重複する部分については同番号で示しその説明を省略する。このとき、燃料供給部5から供給される燃料と、空気供給部6から供給される空気は、火炎燃焼式予熱器21に供給され、水供給部7からの水蒸気は同予熱器21の下流側に供給される。この構成においては、まず、燃料供給器5と空気供給器6が動作され、着火器（図略）によって火炎燃焼式予熱器21で着火され火炎燃焼が開始される。その排ガスは触媒燃焼部9の燃焼触媒を予熱して活性化させる。燃焼触媒温度検知器9の検知温度が一定値以上となった状態で瞬間的に燃料の供給を停止して火炎燃焼式予熱器21の火炎を消化し、再度燃料の供給を開始する。そうすると、火炎燃焼式予熱器21では燃焼せず、活性化された触媒燃焼部4の燃焼触媒上で触媒燃焼が開始される。このようにすると簡単な構成で迅速に燃焼触媒を予熱することができる。その後の操作は図1で示した水素発生装置と同様に行なわれ、装置は定常状態に移行することになる。

【0030】本実施の形態の構成において、燃焼触媒の予熱温度600℃で、燃料に天然ガスを用いて上述の起動方法を用いて水素発生装置を動作させた結果、窒素ガスなど不活性ガスを用いることなく装置をバージでき、操作性、利便性に優れた水素発生装置が得られた。

【0031】（実施の形態4）図4は、本発明の異なる実施の形態である水素発生装置の流路図を示すものである。図1と重複する部分については同番号で示しその説明を省略する。32はCO除去部3の上流側に設けた第二空気供給部であり、31は変成部2の上流側に設けた第三空気供給部である。これら第三空気供給部31、第二空気供給部32は空気供給部6と兼用して適切に流路を分岐し、それぞれの流量を制御する構成にすることも可能である。

【0032】装置の立上げ時に、燃料過剰の操作に移行した状態においては、変成部2、CO除去部3には水

素、CO等の可燃ガスが相当量流入する。このとき、変成部2、CO除去部3に貴金属系触媒を設置しておくことで、酸化剤（空気）と触媒酸化反応させることが可能となる。これは、貴金属触媒は水素、COに対して比較的低温度（ほぼ室温）から触媒活性を有するためであり、この発熱反応を利用して、立上がり時に変成部、CO除去部の温度を速やかに所定の温度まで上昇させることが可能となる。すなわち、立上げ時の燃料過剰状態に移行した後で、まだ変成部、CO浄化部の温度が十分に上昇していないとき、第二空気供給部32、第三空気供給部31から適量の空気を導入し、変成部2の触媒上、CO除去部3の触媒上で酸化反応を喚起させ、それぞれの触媒自身の温度上昇を起こさせる操作で装置全体の立上がり速度を大きくさせ、定常状態への移行をスムーズに行なうことが可能となる。通常、変成部2以降の下流部の温度立上げには、そこに上流より流入するガスの顕熱に頼る方法が取られてきたので、変成触媒の耐熱性等の束縛条件により長時間を必要としていた。しかし、上記方法を採用することで、変成部2の触媒上、CO除去部3の触媒上でそれぞれ燃焼熱を利用できるので、燃料種によらず、起動から定常状態への移行の時間は約半分とすることが可能となった。

【0033】なお、第二空気供給部32から適量の空気を導入し、CO除去部3の触媒上で酸化反応を喚起させることと、第三空気供給部31から適量の空気を導入し、変成部2の触媒上で酸化反応を喚起させることとは、水素発生装置の定常状態への移行をスムーズに行なうことが可能となる範囲においては、独立して行えることはもちろんのことである。

【0034】また、第二空気供給部32は定常状態において、CO除去部3でのCO選択酸化反応のための空気供給部として用いることが可能であることはもちろんのことである。

【0035】本実施の形態の構成において、燃料にメタノールを用いて上述の起動方法を用いて水素発生装置を動作させた結果、窒素ガスなど不活性ガスを用いることなく装置をバージでき、操作性、利便性、立ち上げ性能に優れた水素発生装置が得られた。

【0036】（実施の形態5）図5は本発明の異なる実施の形態である水素発生装置の流路図である。1は内部に改質触媒を有する改質部であり、2は変成触媒を有する変成部、3はCO除去触媒を有するCO除去部である。4は触媒燃焼部であり、各部にはそれぞれ触媒が設置されているが、ここではそれぞれの部位に触媒種として全部貴金属系触媒を用いている。また、触媒を担持する担体は形状として粒状、ペレット状、ハニカム状等から、材質はセラミック、耐熱性金属等から適宜選択できるものであり、ここではセラミックハニカム状担体に粉末状ウォッシュコート層を形成して、その上に貴金属を担持して構成している。貴金属は白金、ロジウム、パラ



ジウム、イリジウム等から適宜選択可能であるが、ここではすべての部位に白金を主体とした触媒を用いた。また、改質部には他の貴金属種としてロジウムを、CO除去部にはルテニウムを白金に添加して用いた。5は燃料供給部であり、天然ガス（都市ガス）、LPG等の気体状炭化水素燃料あるいはガソリン、灯油、メタノール等の液体状炭化水素系燃料が用いられる。ただし、液体状燃料を用いるときには燃料の気化部が必要となるが、気化用の熱は改質部出口ガスの顕熱、燃料電池のテールガス中に含まれる水素等の未燃ガスを燃焼させた燃焼熱等システム内の廃熱を用いると装置全体として効率的な運転が可能となる。7は水供給部であり、原料の水も気化し水蒸気として利用するので気化用の熱、およびそのための装置は別途必要であり、上記に示した液体燃料気化用に示したような方法が効率的である。ここでは改質出口ガスの顕熱を用いているが図中その構成は省略する。6は空気供給部である。それぞれの原料供給系において流量の調整は、ポンプ、ファン等を用いて、その動作を制御して行なう方法、あるいはその下流側にバルブ等の流量調整器を用いる方法どちらも可能であり、ここでは前者を用いているが、それらを含めてそれぞれの原料の供給部を構成している。また、図中矢印は原料物質、反応物質、生成物質等の流れ方向を示している。8は改質温度検知器であり、9は燃焼触媒温度検知器であり、熱電対を用いているが、高温型サーミスタ等を用いることも可能である。32はCO除去部3の上流側に設けた第二空気供給部である。CO除去のための選択酸化用の空気をCO除去部の触媒に供給する。第二空気供給部32は空気供給部6と兼用して適切に流路を分岐し、それぞれの流量を制御する構成にすることも可能である。11は触媒燃焼部4の燃焼触媒を活性化するための予熱器であり、ここでは電気ヒータを用いているが、バーナを用いることも可能である。触媒燃焼の開始温度は用いられる燃料、触媒の種類によって変化するため一概に決められないが、ここで用いた白金を主体とした貴金属系の触媒では、メタノール、水素等の燃料は室温からの反応が可能であるため燃焼触媒を活性化するための予熱器は不必要であるが、天然ガス、LPG、灯油、ガソリン等の燃料を燃焼させるためにはおおよ300℃～600℃以上に予熱して活性化しておく必要がある。その点で、多種の燃料に対応するためには予熱器を予め準備して動作させる方法が有効である。その時の予熱温度は触媒燃焼部4に設置した燃焼触媒温度検知器9で検知できるので、動作条件、燃料の種類に応じて上記温度範囲で予熱温度を設定し、燃焼触媒が触媒活性に十分な温度になった時点で燃料、空気の供給を開始することができ、確実な装置のスタートが可能となるものである。

【0037】ここで示す水素の発生方法は部分酸化方式と水蒸気改質方式とを併用したオートサーマル方式と呼ばれる方法を用いている。部分酸化反応は発熱反応であ

り、水蒸気改質反応は吸熱反応であるので、水蒸気改質に必要な吸熱反応分を部分酸化の発熱で補って水素生成反応を進行させる方法である。

【0038】定常状態においては改質部の温度は約600℃～800℃程度に保たれ、また燃料と空気との比率は燃焼反応を想定した時の当量比に対して燃料過剰の状態、おおよそ空気1に対し燃料0.3～0.5の範囲で運転されて改質反応が進行し、水素リッチガスが生成される。また水蒸気もスチームカーボン比で2前後になるように供給される。このとき、変成部2、CO除去部3も円滑な反応を遂行するための適正な温度範囲が存在するので、適宜、温度検知器、冷却器等を設置しておくことが望ましい。またここでは、触媒燃焼部4に有する燃焼触媒と改質部1に有する改質触媒とを近接してはいるが別体で構成している。しかし同系統の貴金属触媒で一体に構成して加熱、吸熱反応を混合して機能させることも可能である。その場合には触媒反応部4と改質部1は構成がさらに簡略化されるため、機器構成上およびコスト上のメリットが大きくなる。

【0039】次に停止についての操作を記述する。停止に際してはまず水供給部7を停止して水蒸気の供給を停止する。その時ほぼ同時に燃料、空気の比率を燃焼反応における当量比に対して空気過剰側に切り替える。このとき予め予定していた比率に一举に切り替えても良いし、改質温度検知器8、燃焼触媒温度検知器9の温度を検知しながら徐々に燃料過剰側に移行させてももちろん良い。この状態における燃料と空気との比率は燃料1に対して空気1.1～2.5程度が望ましいが、燃料の種類、検知温度等に応じて適宜調整されるものである。

【0040】この状態においては水素発生装置内部を流れるガスは通常の燃焼排ガスと同じ成分となるために、そのまま停止しても内部に可燃ガスあるいは可燃混合ガスが残ることはなく、安全な状態が保てるものである。その後燃料供給部5、空気供給部6の動作を停止して装置全体が停止となる。このとき、燃料供給部5の停止に対して空気供給部6の停止を遅らせると系内は空気で満たされることになるのでより安全性が向上することになる。この一連の停止動作中には導入する空気と燃料の比率が変化するため、また改質部での反応が変化して吸熱反応が行われなくなるため、触媒燃焼部4あるいは改質部1の触媒温度が変化する。触媒温度が上昇側に变化してその耐熱温度を上回ると触媒活性が劣化することになるため、それを防止する必要がある。特に長期にわたって使用する場合にはその耐久寿命が低減する原因になる。そのため、燃焼触媒温度検知器9あるいは改質温度検知器8それぞれあるいはどちらか一方の温度に上限値を設定し、その値を超さないように空気、燃料の供給量を制御する必要がある。耐熱温度は装置の長期使用を考慮すると約800℃前後とするのが望ましい。温度が上がりすぎるときには燃料の比率をできるだけ小さくする

方向の制御となる。これらの検知温度を基に燃料、空気の比率を変化させることで、確実に長期にわたって信頼性の高い停止操作が可能となるものである。

【0041】本実施の形態の構成において、燃料にメタノールを用いて上述の停止方法を用いて水素発生装置を停止させた結果、窒素ガスなど不活性ガスを用いることなく装置をバージでき、水素発生装置内部に可燃ガスを残すことなく、安全性、操作性、利便性に優れた水素発生装置が得られた。

【0042】なお、（実施の形態1）～（実施の形態4）で示した水素発生装置およびその起動方法と、（実施の形態5）で示した水素発生装置およびその停止方法とは、同一の装置で実現しても良いし、実現しなくても良い。同一の装置で実現しなくとも、各実施の形態で示した効果は損なわれないことはもちろんであり、同一の装置で実現した場合も、各実施の形態で示した効果は損なわれず、より安全性、操作性、利便性に優れた水素発生装置が得られるものである。

【0043】

【発明の効果】本発明の効果を以下に示す。

【0044】1．起動時に、窒素等の不活性ガスを用いず通常の空気をバージガスとして立上げ操作が可能となる水素発生装置の提供が可能となった。よって、小型分散型の装置として一般家庭等へ普及可能となった。

【0045】2．簡単な構成および操作で、起動から定常状態への移行時間を従来の約半分に低減することが可能となった。

【0046】3．立上げから定常状態へのスムーズな移行が可能な、操作性、利便性に優れた水素発生装置の提供が可能となった。

【0047】4．定常状態から停止へのスムーズな移行が可能で、停止中、次の立上げ動作時にも安全性に優れ、操作性、利便性にも優れた水素発生装置の提供が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態である水素発生装置の流路図

【図2】本発明の異なる実施の形態である水素発生装置の流路図

【図3】本発明の異なる実施の形態である水素発生装置の流路図

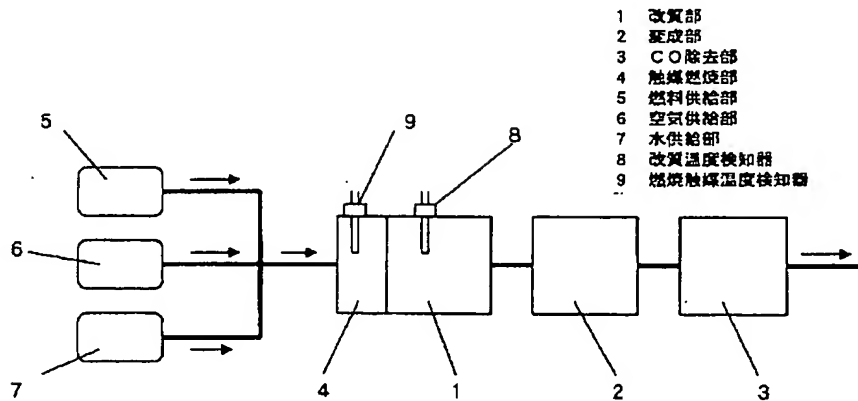
【図4】本発明の異なる実施の形態である水素発生装置の流路図

【図5】本発明の異なる実施の形態である水素発生装置の流路図

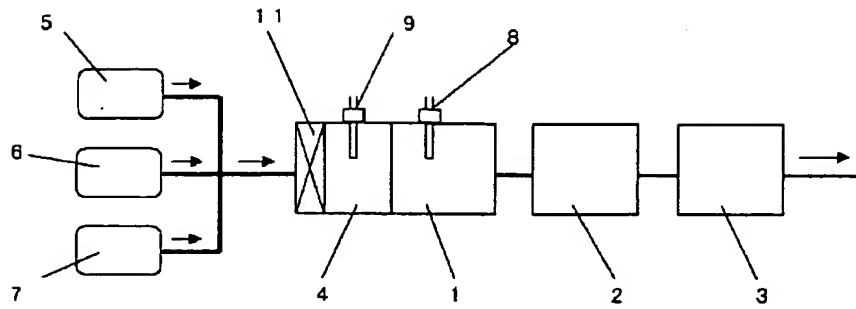
【符号の説明】

- 1 改質部
- 2 変成部
- 3 CO除去部
- 4 触媒燃焼部
- 5 燃料供給部
- 6 空気供給部
- 7 水供給部
- 8 改質温度検知器
- 9 燃焼触媒温度検知器
- 11 予熱器
- 21 火炎燃焼式予熱器
- 31 第三空気供給部
- 32 第二空気供給部

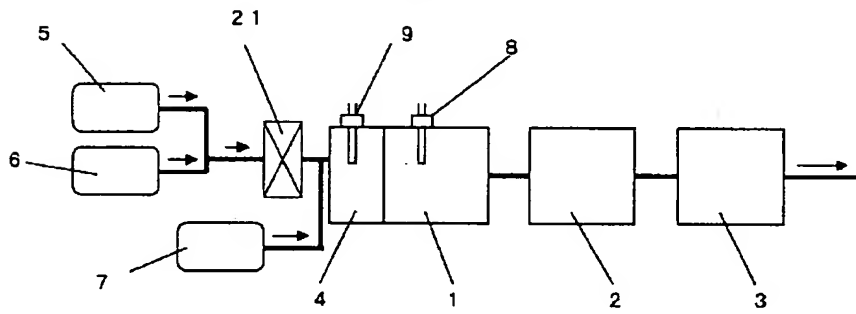
【図1】



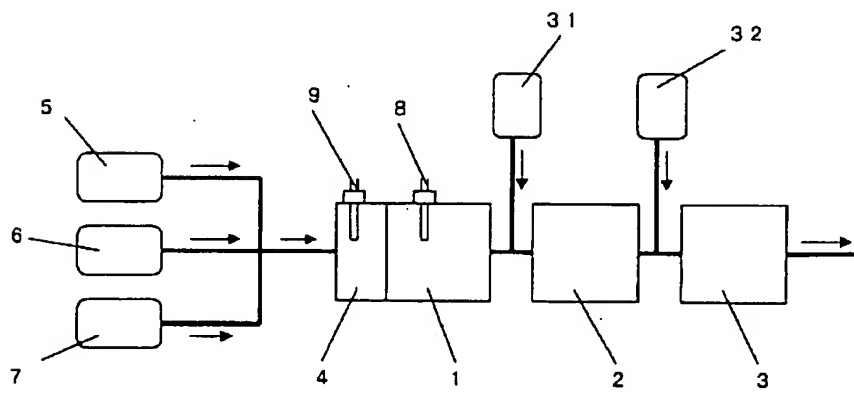
【図2】



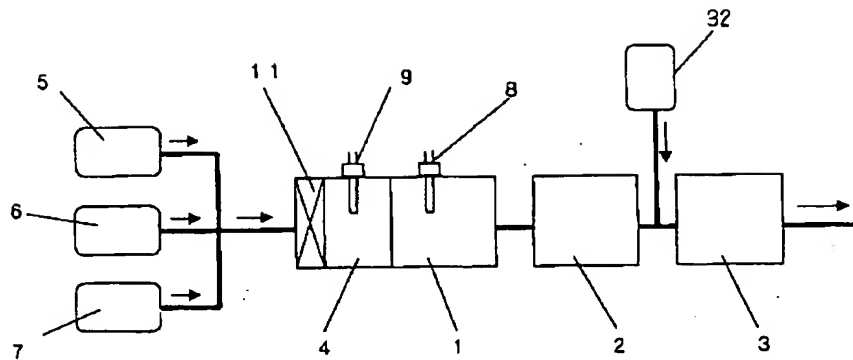
【図3】



【図4】



【図5】



フロント ページの続き

(72)発明者 田口 清

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 庄野 敏之

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 北河 浩一郎

大阪府大阪市城東区今福西6 丁目2 番61号  
松下精工株式会社内

F ターム(参考) 4G040 EA02 EA03 EA06 EA07 EB03

EB31 EB32 EB43 EB44

5H027 AA06 BA01 BA16 BA17 KK42

MM12